

METHOD FOR GROWING THIN FILM

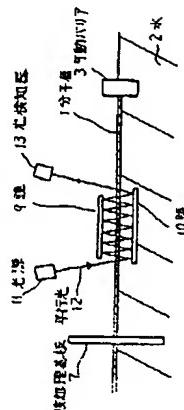
[71] Applicant: FUJITSU LTD

[72] Inventors: KOBAYASHI KOICHI;
YANO KEIKO

[21] Application No.: JP01230098

[22] Filed: 19890905

[43] Published: 19910419



[Go to Fulltext](#)

[Get PDF](#)

[57] Abstract:

PURPOSE: To grow a film at a high speed by providing mirrors above and below a molecular layer so as to face each other, irradiating the spacing between the mirrors with collimated beams of light, allowing the beams to reflect repeatedly, measuring the film thickness optically from the attenuation quantity, and monitoring the layer. CONSTITUTION: The mirrors 9, 10 are horizontally provided in the symmetrical positions in the directions above and below the molecular layer 1 floated on water 2 and the collimated beams 12 of light condensed to small spots are projected from a light source 11 with slight inclination from the perpendicular direction of the mirrors 9, 10 and are cast through the molecular layer 1 to the mirror 10. The beams 12 are reflected by the mirror 10 and are again passed through the molecular layer 1 and are again reflected by the mirror 9. The beams 10 repeat the reflections by as much as the rotation determined by the incident angle θ to the mirror 10, the length (l) of the mirrors 9 and 10 and the spacing (d) between the mirrors 9 and 10. The light quantity is detected by a photodetector 13. This light quantity and the light quantity of the light source 11 are compared to determine the light attenuation quantity. The film thickness of the molecular layer 1 is determined from the absorption coefft. of the molecules of the org. compd. The immersing and pulling up of a substrate 7 to be treated are repeated while the film thickness is monitored in such a manner, by which the thin film is grown to the prescribed thickness. COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio



[51] Int'l Class: B05D00120



⑫公開特許公報(A) 平3-94869

⑬Int.Cl.⁵

B 05 D 1/20

識別記号

府内整理番号

6122-4F

⑭公開 平成3年(1991)4月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 薄膜成長方法

⑯特 願 平1-230098

⑰出 願 平1(1989)9月5日

⑱発明者 小林 孝一 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内⑲発明者 矢野 恵子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社
内

⑳出願人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉑代理人 弁理士 井桁 貞一

明細書

1. 発明の名称

薄膜成長方法

被処理基板上に有機化合物からなる薄膜を成長させる方法に関し、

被処理基板上への成長速度を向上することを目的とし、

2. 特許請求の範囲

一端に親水基を、また他端に疎水基をもつ有機化合物分子を水面に展開することにより、親水基を下に、疎水基を上に配列して一列の密な分子層を作り、被処理基板を該水中に浸漬して引き上げることにより分子層を移しとる薄膜の成長方法において、

該分子層の上下対称位置に平行な鏡面を設け、該鏡面に対し、斜め上方より平行光を照射して上下の鏡面の間を複数回に亘って反射せしめ、該平行光の減衰量から分子層の厚さを測定し、被処理基板上に所定の厚さにまで成長させることを特徴とする薄膜成長方法。

一端に親水基を、また他端に疎水基をもつ有機化合物分子を水面に展開することにより、親水基を下に、疎水基を上に配列して一列の密な分子層を作り、被処理基板を該水中に浸漬して引き上げることにより分子層を移しとる薄膜成長方法において、該分子層の上下対称位置に平行な鏡面を設け、該鏡面に対し、斜め上方より平行光を投射して上下の鏡面の間を複数回に亘って反射せしめ、該平行光の減衰量から分子層の厚さを測定し、被処理基板上に所定の厚さにまで成長させることを特徴として薄膜成長方法を構成する。

〔産業上の利用分野〕

本発明はラングミュア・プロジェクト法 (Langmuir-Blodgett 略称 L-B 法) による薄膜形成方法に関する。

3. 発明の詳細な説明

〔概要〕

被処理基板への薄膜形成法としてL-B法が知られている。

この方法は一端に親水基を、また他端に疎水基をもつ有機化合物分子を水面に展開することにより、親水基を下に、疎水基を上に配列して一列の密な分子層を作り、被処理基板をこの水中に浸漬して引き上げることにより分子層を移しとる操作を繰り返すことにより所定の厚さの有機化合物分子膜を形成する方法である。

近年、マイクロエレクトロニックスの進歩は著しく、LSIやVLSIのような半導体集積回路が実用化されているが、この製造にはサブミクロン(sub-micron)サイズの加工技術が必要である。

例えば、VLSIの製造に当たっては厚さが数100Åで平坦な電極膜の形成が必要である。

また、パターン形成には写真鍍刻技術(電子線リソグラフィ)が用いられるが、電子ビーム露光においてはチャージアップを防ぐために厚さが数100Åの導電膜の形成が必要である。

然し、従来のように真空蒸着法などの方法によ

り薄膜を形成する場合、かかる膜厚で形成される膜質は島状(Island状)になり易く、平坦面を得ることは困難である。

かかることから、L-B法による薄膜形成が期待されている。

[従来の技術]

第5図はL-B法による薄膜成長装置の断面図であって、一端に親水基を、また他端に疎水基をもつ有機化合物分子を親水基を下に、疎水基を上に配列した一列の密な分子層1を作つて水2の上に浮かべ、水槽上を縦に横断している可動バリア3を移動することにより分子を圧縮して密に配列することにより分子層1を形成する。

そして、分子層1の膜厚は上方から垂直に垂らした板状のセンサ部(フィルターベーパー)4と表面張力を測定するためのマイクロバランス5とからなる表面圧力センサ6によって監視(モニター)し、可動バリア3を移動することにより有機化合物分子を水上に密に配列させる。

かかる操作を行いながら、水2の上に浮かべた分子層1の中に薄膜を成長させようとする被処理基板7を上下機構8により水中に浸漬して引き上げる操作を繰り返すことにより薄膜を成長している。

然し、このような成長方法では薄膜の成長速度、すなわち被処理基板7の上下運動速度を速くできないことが問題である。

この原因は水2の上に浮かべた分子層1の膜厚の測定にマイクロバランス5を使用しているためであつて、被処理基板7の上下運動を速くし、また、可動バリア3の移動速度を早めると、水面が波立つために正確な監視ができなくなることによる。

そのため、被処理基板7として直径4インチのシリコン(Si)ウエハを用い、この上に厚さ500ÅのL-B膜を成長させるには約2時間を要していた。

また、センサ部4にペーパーフィルタを使用しているために寿命が短く、一枚の成長ごとに交換が

必要であった。

[発明が解決しようとする課題]

以上記したように従来のL-B膜成長方法では被処理基板上への薄膜の成長に時間がかかることが問題であり、またセンサ部の寿命が短いことが問題であった。

[課題を解決するための手段]

上記の課題は一端に親水基を、また他端に疎水基をもつ有機化合物分子を水面に展開することにより、親水基を下に、疎水基を上に配列して一列の密な分子層を作り、被処理基板をこの水中に浸漬して引き上げることにより分子層を移しとる薄膜成長方法において、この分子層の上下対称位置に平行な鏡面を設け、この鏡面に対し、斜め上方より平行光を投射して上下の鏡面の間を複数回に亘って反射せしめ、この平行光の減衰量から分子層の厚さを測定し、被処理基板上に所定の厚さにまで薄膜を成長させることにより解決することが

できる。

〔作用〕

本発明は分子層の厚さを表面圧力センサで監視する代わりに分子層の上下に鏡を対向して設け、この間に平行光線を照射して繰り返し反射せしめ、その減衰量から光学的に膜厚を測って監視することにより問題を解決するものである。

第1図は本発明に係る膜厚測定法を説明する原理図であって、

水2の上に浮かべた分子層1の上下方向の対称位置に鏡9、10を水平に設け、光源11から小さく絞った平行光(以下略して光)12を鏡9、10の垂直方向より僅かに傾けて照射し、分子層1を通して鏡10に当てる。

この光12は鏡10で反射され、再び分子層3を通して鏡9で再び反射される。

そして、光12は鏡10への入射角θ、鏡9と10の長さl、鏡9、10の間隔dで決まる回数だけ反射を繰り返し、光検知器13で光量が検出されるが、

この構造をとると水中と大気中における光量の減衰を補正することができ、より高精度な膜厚の監視が可能になる。

次に、第3図は繰り返し反射を行う鏡の構造を示す断面図であって、光透過率のよい石英ガラスの上に形成した上方の鏡16を下方の鏡17より小さく形成し、下方の鏡17を弯曲した端面部にまで設けて乱反射を防いだ構造である。

かかる構造をとる理由は光12の入射位置は高精度に位置合わせできるものゝ、繰り返し反射の最後の位置は鏡の平行度や溶液の波うちにより微妙に変化し、端面で乱反射を生じ易いが、このような構造をもちいれば反射光を殆ど検知器で検知することができる。

第4図はパリアと鏡面との位置関係を示す平面図であって、上下の鏡は原理図において示すように可動パリア3と離れて設けてもよいが、実用的には第2図に示すように、可動パリアに固定して設けると安定である。

第4図(A)は第2図にほぼ対応する構成であ

光源11との光量を比較することにより光減衰量を求めることができ、有機化合物分子の吸収係数が既知であることから膜厚を求めることができる。

本発明はこのようにして膜厚を監視しながら被処理基板7の浸漬と引き上げを繰り返すことにより所定の厚さまで薄膜の成長を行うものである。

次に、L-B法による薄膜の形成は真空蒸着法、気相成長法あるいはスピンドル法などでは実現できないような薄膜の形成に適している。

〔実施例〕

実施例1：(高精度な装置構成例)

第2図は測定精度の高い薄膜成長装置の構成を示すもので、光源15より同じ光量の光12、12'を出射させ、光12は分子層1が配列している領域に、また光12'は何もない水面に照射し、同一寸法の二組の鏡(9、10と9'、10')で繰り返し反射させた後、光検知器13、13'で光量を測定することにより分子層1の厚さを監視するものである。

って、上下のガラス板を可動パリア3に対して直交して設け、上方の鏡16、16'の寸法を下方の鏡17、17'よりも狭くした構造であって、光は第2図の場合と同様にパリア3と直角方向に照射する構造である。

また、同図(B)は上下のガラス板を可動パリア3に対し平行に設け、上方の鏡16、16'の寸法を下方の鏡17、17'よりも狭くした構造であって、光は矢印で示すように様にパリア3と平行に照射する構造である。

このようにすると鏡の保持機構を別途に設ける必要がなく、また左右の反射機構が固定されているために高精度の測定が可能になる。

実施例2：(MOS-PETのゲートへの適用例)

第2図に示す装置を用い、導電性材料であるテトラメチルテトラシアフルバレン(Tetramethyltetraphthalvalene)とテトラシアノキノジメタン(Tetracyanoquinodimethane)の錯体(略称TMTTF-TCNQ錯体)をアセトニトリルに溶して水の上に浮かべ、アセトニトリルが蒸発した後に成長を開始

した。

被処理基板としては表面に200 Åの熱酸化膜をつけたSiウエハを用い、また光源として出力が50 Wのキセノン水銀ランプを用い、凹面鏡とレンズおよび絞りを用いて平行光とした。

また、光の光路に波長450 Å以上をカットするフィルタを挿入して長波長側の光を除いた。

これは、TMTTF-TCNQ錯体は380 Å付近の紫外線に対し吸収のピークをもっているので、照射量に対する薄膜の吸収量の比を向上するため、膜厚の監視を高精度に行うことができた。

その結果、被処理基板の上下方向の移動速度について、従来は10mm/分と少なかったが、本発明の使用により50mm/分に増加することができ、膜厚500 Å成長させるのに24分で済ますことができた。

このようにして形成した膜厚分布やピンホール発生数などの物理的性質は従来と同様であり、この成長膜をガス検知器用MOS-FETのゲート材料として用いた結果、充分な特性を示した。

で現像液の成分例えばメチルイソブチルケトン、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどに溶解するのでレジストのバターンニングに悪影響を及ぼすことはない。

(発明の効果)

本発明によれば、L-B法による膜成長に当たって、膜厚を高精度に監視することができ、また速い速度で膜成長を行うことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る膜厚測定法を説明する原理図、

第2図は本発明に係る薄膜成長装置の構成図、

第3図は繰り返し反射を行う鏡の構造を示す断面図、

第4図はバリアと鏡面との位置関係を示す平面図、

第5図はL-B法による薄膜成長装置の断面図、である。

実施例3：(チャージアップ防止膜形成例)

厚さが1 μmの熱酸化膜を予め形成したSiウエハの上に、ポリメチルメタクリレート(略称PMMA)を1.2 μmの厚さに膜形成したものを被処理基板とした。

次に、PMMAとTCNQ錯体をエチルセロソルブに溶解させた溶液を水上に浮かべ、エチルセロソルブが蒸発した後に成長を行った。

なお、この例においては単分子ではなく、数分子の厚さになるように可動バリアを調節して行った結果、500 Åの膜成長を約6分で行うことができた。

そして、この膜は電子ビーム露光の際に生ずるチャージアップによる露光パターンの位置ずれ防止に効果を発揮した。

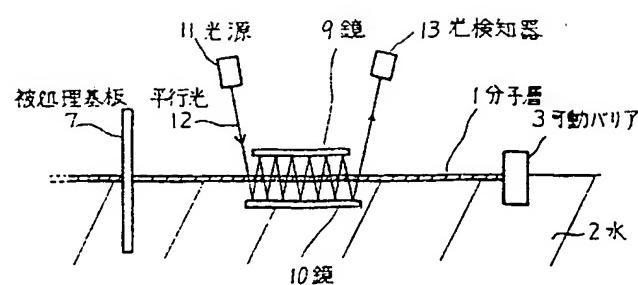
なお、この膜は従来のスピンドルコート法でも形成できるように思われるが、その場合は下地のPMMAがエチルセロソルブに溶解するため使用することはできない。

また、このPMMAとTCNQ錯体はその後の現像過程

図において、

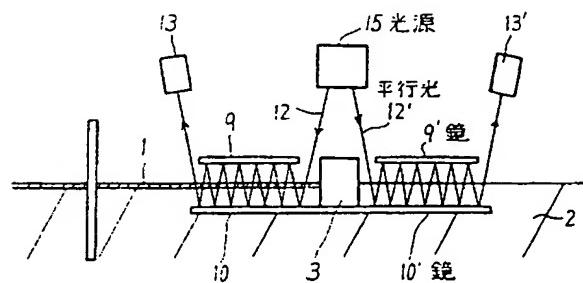
1は分子層、3は可動バリア、
7は被処理基板、
9, 9', 10, 10'は鏡、
11, 15は光源、12は平行光、
13, 13'は光検知器、16, 16'は上方の鏡、
17, 17'は下方の鏡、
である。

代理人 弁理士 井桁 貞一



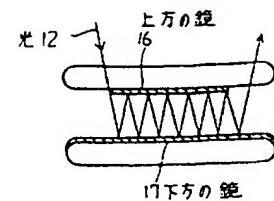
本発明に係る膜厚測定法を説明する原理図

第1図



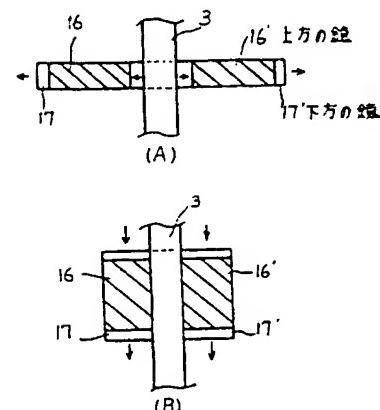
本発明に係る薄膜成長装置の構成図

第2図



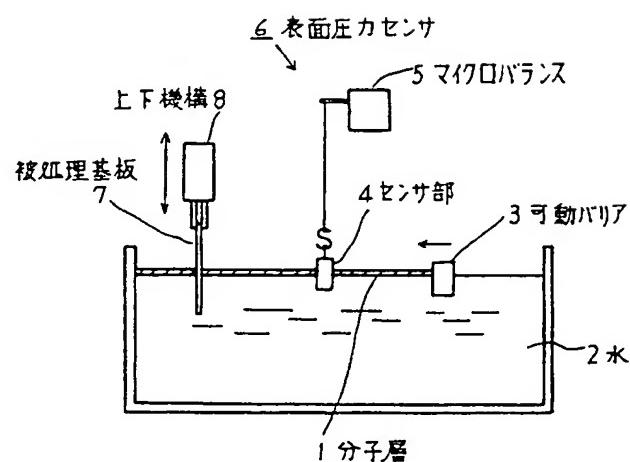
繰り返し反射を行う鏡の構造を示す断面図

第3図



バリアと鏡面との位置関係を示す平面図

第4図



L-L法による薄膜成長装置の断面図

第5図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.